

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

EINKRISTALL-MOLEKÜLSTRUKTUREN 55^{1,2} DITHIOLO-DITHIOL-DITHION C₄S₆ UND DITHIOLO-DITHIOL-DION C₄O₂S₄

Hans Bock^a; Christian Näther^a; Andreas Rauschenbach^a; Zdenek Havlas^a; Jan W. Bats^a; Egon Fanghänel^b; Thomas Palmer^b

^a Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt/Main, Germany ^b Chemische Institute der Martin-Luther-Universität, Merseburg, Germany

To cite this Article Bock, Hans , Näther, Christian , Rauschenbach, Andreas , Havlas, Zdenek , Bats, Jan W. , Fanghänel, Egon and Palmer, Thomas(1994) 'EINKRISTALL-MOLEKÜLSTRUKTUREN 55^{1,2} DITHIOLO-DITHIOL-DITHION C₄S₆ UND DITHIOLO-DITHIOL-DION C₄O₂S₄', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 91: 1, 53 — 67^{4,6}

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509408021933

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408021933>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

EINKRISTALL-MOLEKÜLSTRUKTUREN 55^{1,2} DITHIOLO-DITHIOL-DITHION C₄S₆ UND DITHIOLO-DITHIOL-DION C₄O₂S₄

HANS BOCK,* CHRISTIAN NÄTHER, ANDREAS RAUSCHENBACH,
 ZDENEK HAVLAS und JAN W. BATS

*Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Marie-Curie-Str. 11,
 D-60439 Frankfurt/Main, Germany*

und

EGON FANGHÄNEL und THOMAS PALMER

*Chemische Institute der Martin-Luther-Universität, Gensae Str.,
 D-06217 Merseburg, Germany*

(Received May 10, 1994)

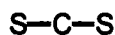
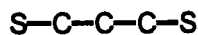
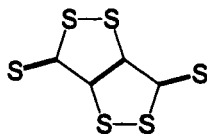
The two iso(valence)electronic molecules, the violet-blue 3H,6H-1,2-Dithiolo[4,3-c]-1,2-dithiol-3,6-dithione and its yellow oxygen analogue, the corresponding dione, are characterized by single crystal structure determinations and quantum chemical calculations to gain information on similarities and differences: The molecular structures are comparable except for the O perturbation, which causes short C=O and long (O)C—S bonds; the carbon chain CC bond lengths alternate between 143 and 134 pm. The crystal lattices are both monoclinic (P2₁/c), but with molecules arranged differently in β -type and γ -type layered staples due to 293 pm short (S \cdots O)₂ dimer contacts. The color differences can be rationalized by extensive PM3/CI-calculations: Accordingly, both molecules exhibit long wavelength $\pi \rightarrow \pi^*$ -transitions $\tilde{X}(^1A_g) \rightarrow \tilde{A}(^1B_u)$, with the one of the sulfur derivative further lowered by a strong $n_s^* \rightarrow \sigma_{ss}^*$ admixture. In addition, structural changes are discussed, which are expected for potentially conducting polymers containing disulfide-bridged chains on doping with suitable acceptors.

Die beiden iso(valenz)elektronischen Moleküle, das blau-violette 3H,6H-1,2-Dithiolo[4,3-c]-1,2-dithiol-3,6-dithion und sein gelbes Sauerstoff-Analoges, das entsprechende Dion, werden durch Einkristall-Strukturbestimmungen und quantenchemische Berechnungen charakterisiert um Informationen über Ähnlichkeiten und Unterschiede zu erhalten: Die Molekülstrukturen sind mit Ausnahme der O-Störung, welche kurze C=O- und lange (O)C—S-Bindungen bewirkt vergleichbar, auch bezüglich der zwischen 143 und 135 pm alternierenden CC-Bindungslängen der Kohlenstoffketten. Die jeweils monoklinen (P2₁/c) Kristallgitter enthalten vor allem wegen der 293 pm kurzen dimeren (S \cdots O)₂-Kontakte zwischen den Stapeln verschiedenartige β - und γ -Schichtanordnungen. Die Farbunterschiede lassen sich anhand umfangreicher PM3/CI-Berechnungen erläutern: Danach besitzen beide Moleküle langwellige $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge $\tilde{X}(^1A_g) \rightarrow \tilde{A}(^1B_u)$, von denen der des Schwefel-Derivats durch eine starke Beimischung $n_s^* \rightarrow \sigma_{ss}^*$ weiter erniedrigt wird. Zusätzlich werden Strukturänderungen diskutiert, die in gegebenenfalls leitfähigen Polymeren mit Disulfid-überbrückten Kohlenstoffketten beim Dopen mit geeigneten Akzeptoren zu finden sind.

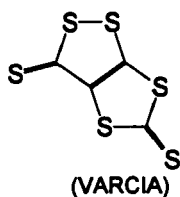
Key words: Sulfur heterocycles C₄S₆ and C₄O₂S₄, single crystal structures, quantum chemical calculations.

AUSGANGSPUNKTE

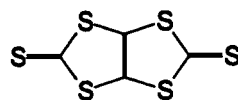
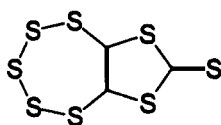
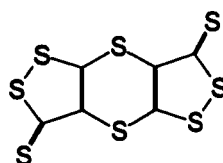
Binäre Element/Element-Moleküle faszinieren durch ihre topologische Vielfalt: für folgende des Typs C_nS_m²⁻¹¹ - geordnet nach steigender Molekülgröße n + m - sind bislang Strukturbestimmungen durchgeführt worden:

CS_2 3,4 C_3S_2 3,5 C_4S_6 2

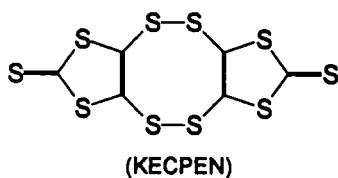
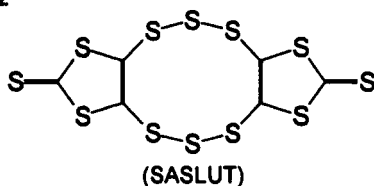
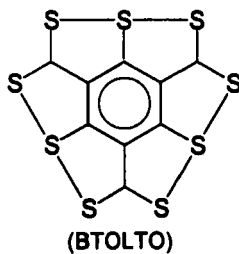
6,7



8,9

 C_3S_8 10 C_6S_{11} 11

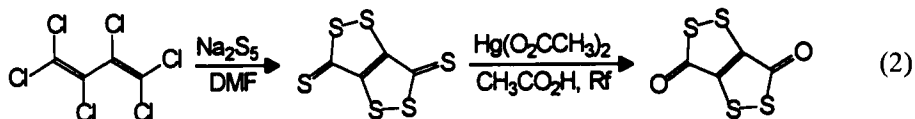
(1)

 C_6S_{10} 12 C_6S_{12} 10 C_9S_9 13,14

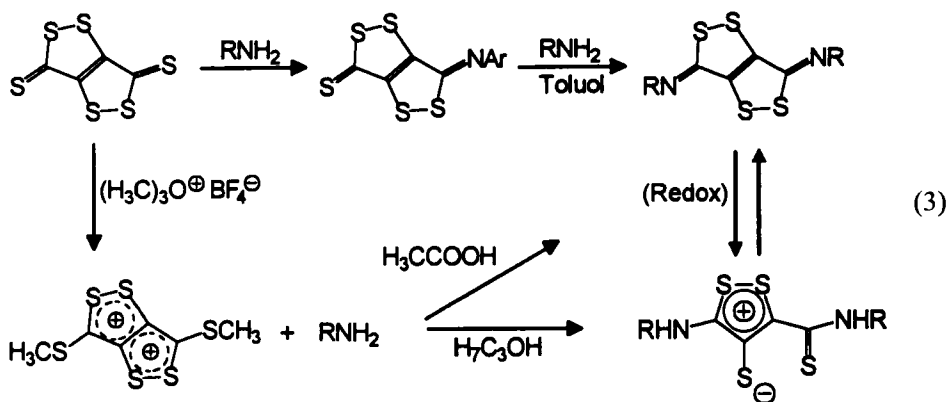
Die Kristallstrukturen der mit ihrem Refcode gekennzeichneten Verbindungen finden sich in der Cambridge Structural Database (Februar 1994); die der gasförmigen Derivate in der Literatur.^{3,14}

Von den Schwefel/Kohlenstoff-isomeren C_4S_6 ist die hier strukturbestimmte Titelverbindung erstmals durch Schwefelung von 2,3-Di-(tert.butylthio)-fumarsäuredialkylestern mit P_4S_{10} in 15%iger Ausbeute erhalten worden²; zwei Jahre später

konnte die Ausbeute durch vorteilhafte Darstellung aus Perchlorbutadien und Natriumpentasulfid in DMF auf 25% gesteigert werden¹⁵ (Vgl. Exp. Teil):



Die Thiocarbonylgruppen lassen sich mit Quecksilber(II)acetat in siedendem Eicessig zu 3H,6H-1,2-Dithiolo[4,3-c]-1,2-dithiol-3,6-dion $C_4O_2S_4$ entschweifeln.² Von der Titelverbindung sind des weiteren Imino-Derivate bekannt, welche sich entweder durch direkte Aminierung über das orangefarbene Monosubstitutionsprodukt¹⁶ oder nach vorausgehender Thiongruppen-Alkylierung mit Oxonium-Salz² darstellen lassen.¹⁸ ($R = C_6H_5, C_6H_4CH_3, C_6H_4OCH_3$):



C_4S_6 entspricht formal einem linearen Heterocumulen $S=C=C=C=C=S$ mit Disulfid-Brücken, ein Analogieschluß, der vom massenspektroskopischen Fragmentierungsmuster unter Abspaltung von S_2^+ gestützt wird.¹⁶ Ein teilentschwefeltes Polymer $[C(S_2)CC(S_2^+)C=]_x$, dessen Darstellung über das Sauerstoff-Derivat möglich scheint,² sollte als substituiertes Polyacetylen nach quantenchemischer Vorausberechnung¹⁸ durch Dotierung elektrisch leitfähig werden.¹⁹ Hierfür sind die als Elektronenreservoir wirkenden Disulfideinheiten²⁰ entlang des "Polyacetylen-Rückgrates" wichtig.

Hier wird über die Einkristallstrukturen von C_4S_6 und $C_4O_2S_4$ berichtet mit dem Ziel, die Moleküleigenschaften der violetten und gelben Verbindungen durch Störungsvergleich sowie anhand quantenchemischer Berechnungen ausgehend von den Strukturdaten zu diskutieren.

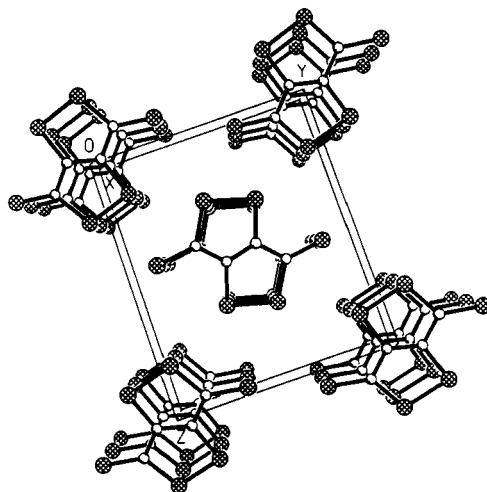
STRUKTUR C_4S_6

Die Verbindung 3H,6H-1,2-Dithiolo[4,3-c]-1,2-dithiol-3,6-dithion kristallisiert aus Anisol in tiefvioletten Nadeln (vgl. Exp. Teil) in der monoklinen Raumgruppe

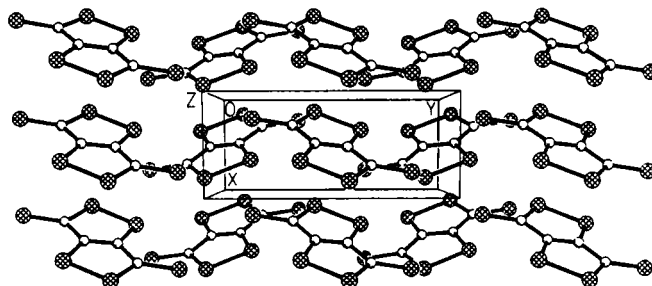
$P2_1/c$ mit $Z = 2$ Molekülen pro Elementarzelle, welche jeweils um kristallographische Inversionszentren lokalisiert sind. Im Gitter wird die für planare, ungesättigte Heterocyklen typische β -Struktur ausgebildet²¹ (Abbildung 1).

Im Gitter sind die Moleküle entlang der a -Achse mit Abständen von 380 pm gestapelt (Abbildung 1:A); der Abstand zwischen den Schichten beträgt 355 pm (Abbildung 1:C). Hierbei ist ein "Wellblech-Motiv" (singly corrugated sheet motif) zu erkennen (Abbildung 1:B), welches in monoklinen Raumgruppen oftmals dann auftritt, wenn die Symmetrie-Achse nicht mit der kurzen Achse zusammenfällt und

(A)



(B)



(C)

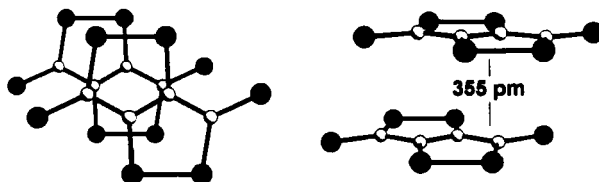
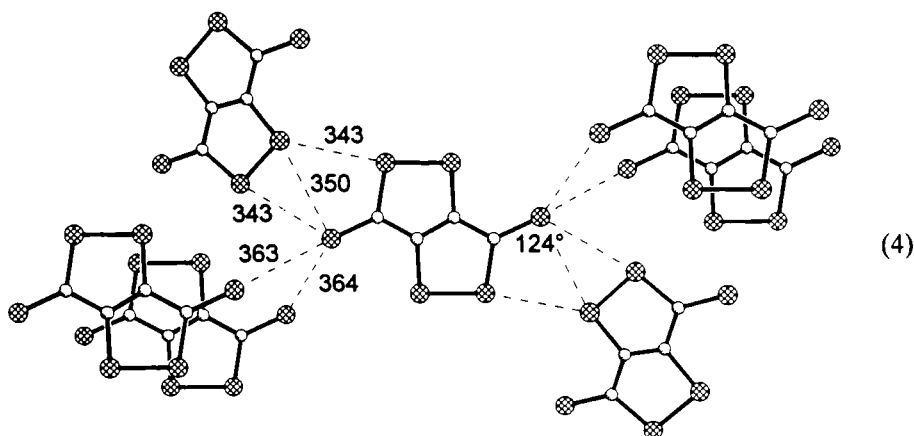


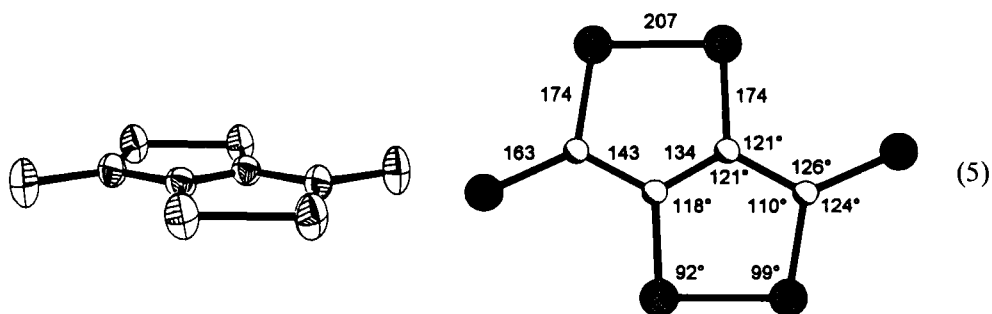
ABBILDUNG 1 Einkristallstruktur von 3H,6H-1,2-Dithiolo[4,3-c]-1,2-dithiol-3,6-dithion (monoklin $P2_1/c$, $Z = 2$, $T = 298$ K) in Richtung (A) der a -Achse, (B) der c -Achse und (C) senkrecht zur sowie in der Molekülebene.

zusätzlich noch einen signifikanten Winkel zu den Molekülebenen aufweist.²² Die Molekülstapel sind durch bis zu 343 pm kurze intermolekulare S...S-Kontakte, welche innerhalb des doppelten van der Waals-Radius $2r_s^{vdw} = 2 \cdot 185 \text{ pm} = 370 \text{ pm}$ zweier Schwefelzentren liegen, verknüpft:



Diese kurzen Abstände lassen sich auf intermolekulare Lewisäure/base-Wechselwirkungen zurückführen, wobei die Thiocarbonyl-S-Zentren als Schwefelelektronenpaar-Donatoren und die Ringschwefel-Zentren als Akzeptoren anzusehen sind.^{23,24} Ausgehend vom Bindungsvektor C—S beträgt der Winkel zur Thiocarbonylgruppe 124° (4).

Die Molekülstrukturbestimmung von 3H,6H-1,2-Dithiolo[4,3-c]-1,2-dithiol-3,6-dithion bei Raumtemperatur schließt nach den 50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoiden stärkere Librationen aus:



Das zentrosymmetrische Molekül ist innerhalb der Meßgenauigkeit planar; die Winkelsummen aller Zentren betragen 360° . Die Bindungslängen und -winkel liegen innerhalb der Erwartungsbereiche und sollen gemeinsam mit den nachfolgend vorgestellten des isovalenzelektronischen Sauerstoff-Derivates diskutiert werden.

STRUKTUR $C_4O_2S_4$

Die isovalenzelektronische Verbindung 3H,6H-1,2-Dithiolo[4,3-c]-1,2-dithiol-3,6-dion kann aus Tetrachlorethan in gelben, durchsichtigen Platten kristallisiert werden (vgl. Exp. Teil). Ihre Strukturbestimmung ergibt erneut die monokline Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 2$ Molekülen pro Einheitszelle, welche um kristallographische Inversionszentren angeordnet sind. Unterschiede zum Schwefel-Analogen (Abbildung 1) bestehen im Kristallgitter, das durch eine γ -Struktur-Anordnung²¹ gekennzeichnet ist (Abbildung 2).

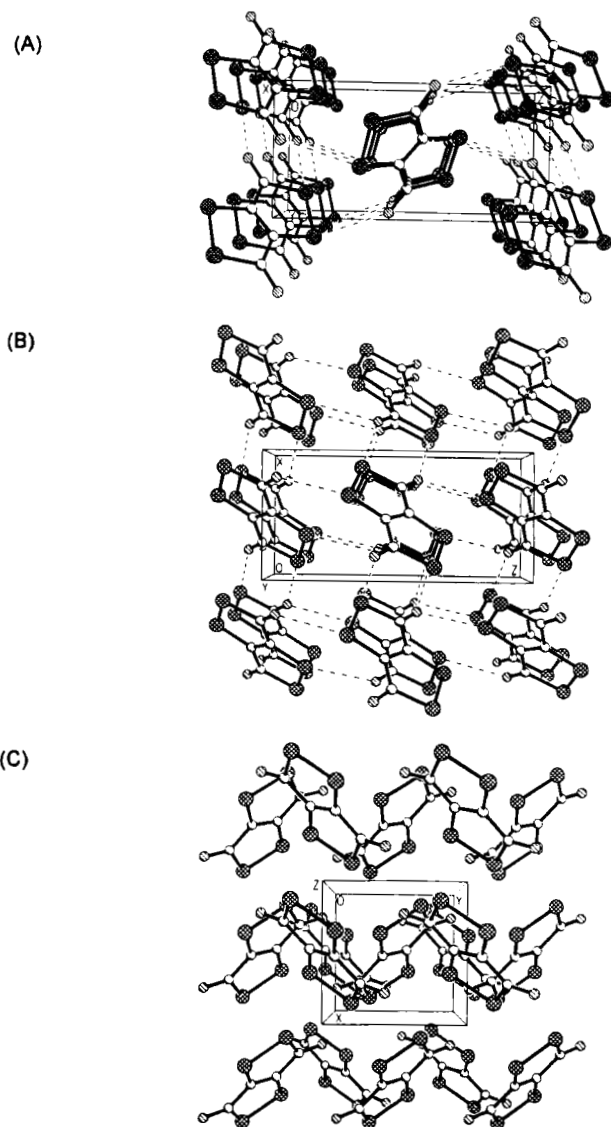
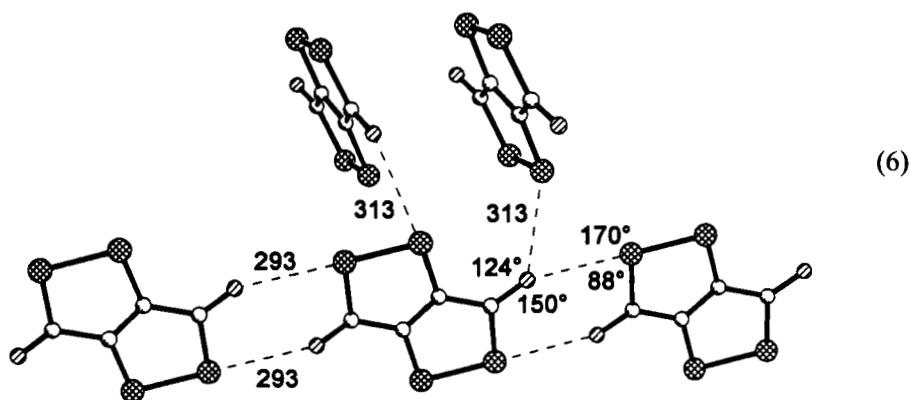


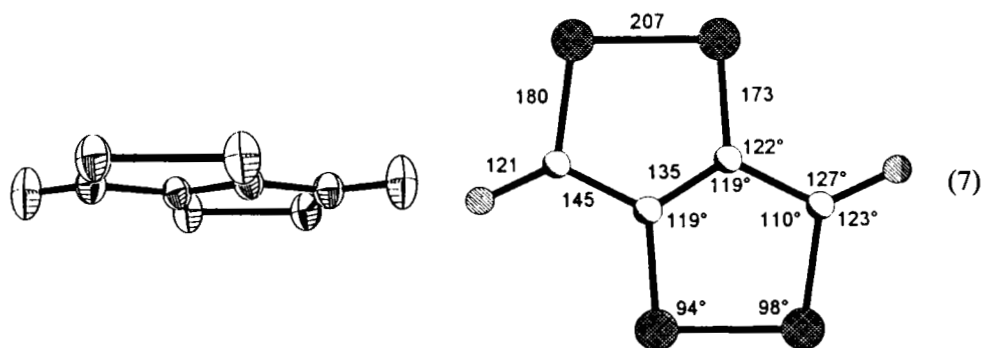
ABBILDUNG 2 Einkristallstruktur von 3H,6H-1,2-Dithiolo[4,3-c]-1,2-dithiol-3,6-dion ($P2_1/c$, $Z = 2$, $T = 298\text{ K}$) in Richtung (A) der a-Achse, (B) der b-Achse und (C) der c-Achse.

Im Gitter sind die Moleküle gegeneinander versetzt gestapelt (Abbildung 2:A); die Winkel zwischen den Molekülebenen betragen 71° . Ins Auge fallen die kurzen intermolekularen $S \cdots O$ -Kontakte zwischen den Molekülen, welche teils nur 293 pm betragen und damit nahezu 10% innerhalb der van der Waals-Radien-Summe von $r_S^{vdW} + r_O^{vdW} = 185 + 140 = 325$ pm liegen:



Entgegen den effektiven Kernladungen $Z_{eff}(O) < Z_{eff}(S)^{25,26}$ scheint in Analogie zum Schwefel-Derivat (4) die Annahme berechtigt, daß auch hier die Disulfid-Schwefelzentren als Akzeptoren gegenüber den als Elektronenpaar-Donatoren wirkenden Carbonyl-Sauerstoffen anzusehen sind.^{23,24} Ausgehend von den Bindungsvektoren S—S oder C—S ist hier der Winkel zur Thiocarbonylgruppe von 124° in C_4S_6 (4) um 26° auf 150° aufgeweitet. Die doppelte intermolekulare Verbrückung über zwei inversionssymmetrische Kontakte $(S \cdots O)_2$ läßt Polymer-Bänder senkrecht zu Molekülstapeln entstehen (Abbildung 2:B), welche über zusätzliche einfache $S \cdots O$ -Kontakte von 313 pm Abstand dreidimensional vernetzt werden.

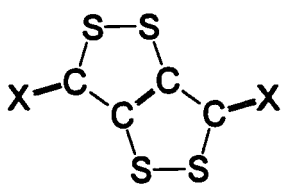
Die wiederum (5) bei Raumtemperatur durchgeführte Strukturbestimmung von 3H,6H-1,2-Dithiolo[4,3-c]-1,2-dithiol-3,6-dion (vgl. Exp. Teil) liefert weitgehend "normale" 50%-Temperaturrellipsoide:



Das zentrosymmetrische Molekül ist wie die analoge Schwefel-Verbindung innerhalb der Meßgenauigkeit planar. Die Bindungslängen und Bindungswinkel entsprechen überwiegend Erwartungswerten und werden im Folgenden mit denen des 3,6-Dithions verglichen.

DISKUSSION DER MOLEKÜLEIGENSCHAFTEN

Die isovalenzelektronischen und jeweils zentrosymmetrischen Moleküle 3H,6H-1,2-Dithiolo[4,3-c]-1,2-dithiol-3,6-dithion und 3,6-dion sind durch folgende wesentliche Bindungslängen (in pm) und Bindungswinkel gekennzeichnet (vgl. (5) und (7)):

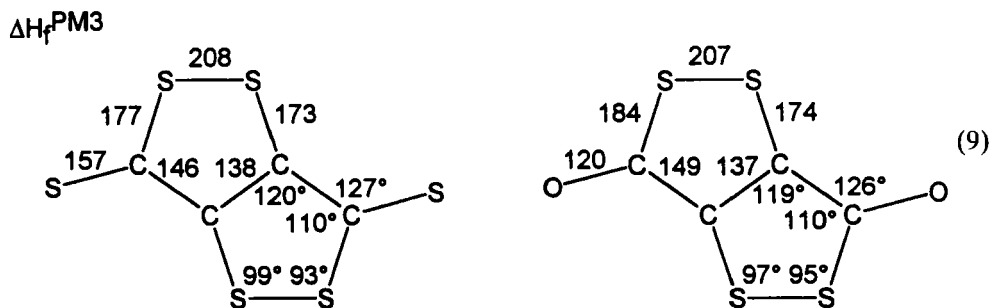


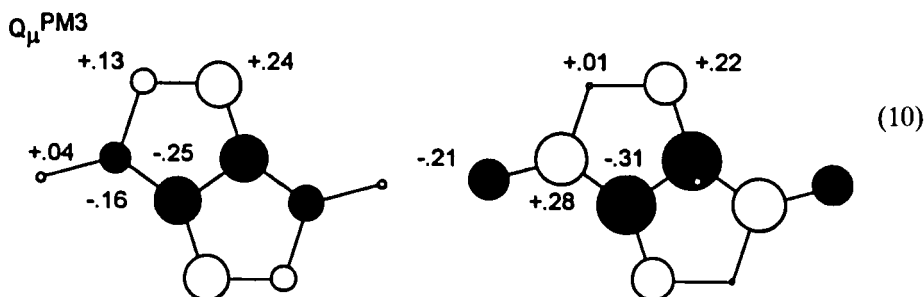
X	S-S	S-C(C)	C-C	C=C	S-C(X)	C=X
S	206	174	143	134	174	163
O	206	173	145	135	179	121

(8)

X	CSS	SSC	SCC	CCC	CCX
S	92°	99°	110°	121°	126°
O	94°	98°	110°	119°	127°

Wie ersichtlich stimmen für die Derivate C_4S_6 und $C_4O_2S_4$ die Bindungswinkel v. l. l. g. und die Bindungslängen bis auf die durch X gestörten überein: Die Unterschiede letzterer betragen $\Delta d_{S-C(X)} = 5$ pm oder $\Delta d_{C=X} = 42$ pm (8) und lassen sich mit den Potentialdifferenzen $IE_1^V(S) = 10.4$ eV \ll $IE_1^V(O) = 13.6$ eV oder den verschiedenen großen Atomradien $r_S \sim 104$ pm \gg $r_O \sim 66$ pm erläutern. Die restlichen Strukturparameter belegen durch ihre Vergleichbarkeit, daß in den Molekülen $C_4S_4X_2$ jeweils Hexatrien- π -Systeme vorliegen, welche zweifach Disulfid-überbrückt und endständig X-gestört sind. Die Strukturparameter lassen sich durch semiempirische SCF-Berechnungen nach dem PM3-Verfahren²⁷ geometrie-optimiert reproduzieren:

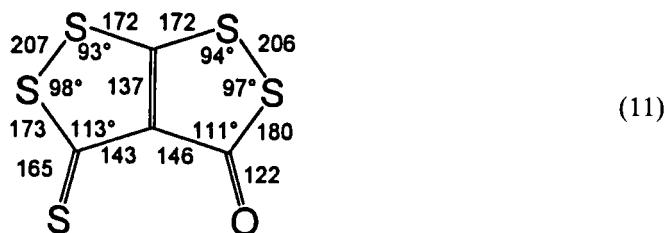




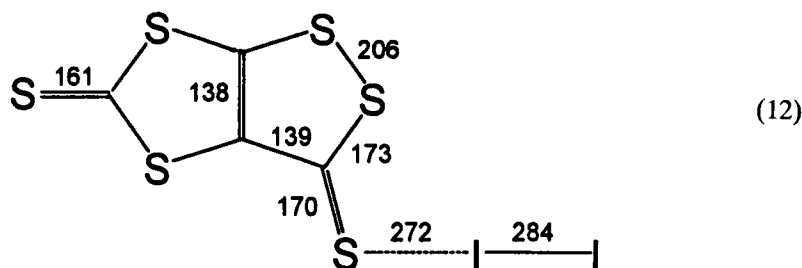
Die α,ω -Ketten-Störung $S \rightarrow O$ bewirkt - wie die reproduzierten, weitgehend vergleichbaren Strukturparameter belegen - nur bestimmte Effekte. Die PM3-berechneten Bildungsenthalpien unterscheiden sich mit $\Delta\Delta H_f^{PM3} = 522 \text{ kJ/Mol}$ extrem, jedoch sind hierbei die verschiedenartigen Element-Modifikationen ($O_2 \uparrow \uparrow$)_{Gas} und $[S_8]_{\text{fest}}$ zu berücksichtigen, die sich auch in den experimentellen Bildungsenthalpien der Prototyp-Moleküle $HO-OH$ sowie $HS-SH$ mit -33 sowie $+4 \text{ kJ/Mol}$ oder OCO sowie SCS mit -94 sowie $+27 \text{ kJ/Mol}$ bemerkbar machen.

Ein Vergleich der PM3-Ladungsordnungen Q_{μ}^{PM3} (10) läßt die erhöhte effektive Kernladung der O-Zentren deutlich erkennen: Das Hexatrien-System und die Disulfidbrücken werden beträchtlich stärker polarisiert. Hiermit in Einklang ist auch der zunächst unerwartete, jedoch von den geometrie-optimierten PM3-Berechnungen reproduzierte Unterschied der Bindungslängen $S-C(S)$ und $S-C(O)$ von 5 pm (8): Die stärkere Polarisierung $O^{\delta-}-C^{\delta+}$ senkt die Elektronendichte in der benachbarten Bindung $(O)C-S$.

Die Strukturbestimmungen für C_4S_6 (Abbildung 1 sowie (5)) und $C_4O_2S_4$ (Abbildung 2 sowie (7)) zeigen zusammenfassend, daß beide Moleküle innerhalb der Meßgenauigkeit völlig planar sind und die Winkelsummen um alle Zentren 360° betragen. Viele Bindungslängen - so die der Disulfidbrücken (8) - stimmen ebenfalls überein. Die π -Konjugation entlang der Hexatrien-Kette verkürzt die $C-C$ -Einfachbindungen auf 143 oder 145 pm und verlängert die zentralen $C=C$ -Doppelbindungen geringfügig auf 134 oder 135 pm (8). Alle Einfachbindungen $C-S$ mit $173-174 \text{ pm}$ Länge (5 und 7) sind gegenüber normalen $C-S$ -Einfachbindungen von 183 pm mittlerer Länge²⁸ um etwa 10 pm verkürzt. Die Innenwinkel an den endständigen Kohlenstoffzentren sind in beiden Molekülen auf 110° verengt, die an den benachbarten S-Zentren mit 99° sowie 98° gegenüber denen an den β -ständigen S-Zentren mit 92° sowie 94° aufgeweitet. Alle diese Strukturparameter, welche durch PM3-Geometrieoptimierung (9) reproduziert werden, finden sich im folgenden Tetrathiapentalen-Derivat "OTTP"⁸ mit dem CSD-Refcode JAZBIV vereinigt:



Die überraschenden Befunde legen nahe, daß in Heterofünfring- π -Systemen mit Disulfid-Brücken und externen Störungen X unabhängig von ihrer individuellen Topologie charakteristische Strukturparameter auftreten. Zusätzliche Wechselwirkungen wie die Donor/Akzeptor-Komplexierung von Jod-Molekülen⁶ können die Struktur erheblich verzerren:



Im Gerüst des C_4S_6 -Isomeren (1:CSD-Refcode VARCIA, R_w nur 0.14⁶), dessen Ladungstransfer die Bindung I—I um 18 pm (!) verlängert, sollen vor allem die Bindungslängen C—C und C=C auf 138/139 pm ausgeglichen und die Thionylgruppe um etwa 10 pm gedehnt werden (12). Diese Strukturveränderungen legen nahe, daß auch beim Dopen potentiell leitfähiger Polymerer¹⁹ aus Fünfring-Heterocyclen mit Disulfidbrücken durch geeignete Akzeptor-Moleküle beträchtliche Effekte zu erwarten sind.

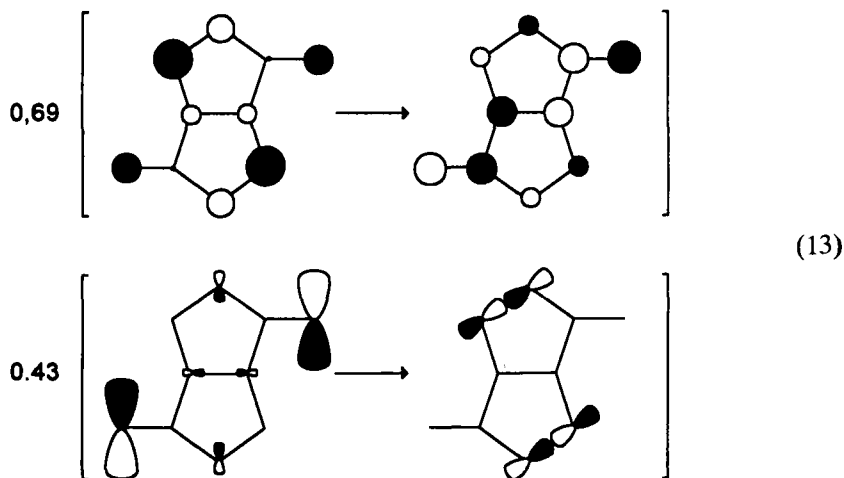
In diesem Zusammenhang sei nochmals darauf hingewiesen, daß die beiden hier vorgestellten Titelverbindungen ein Musterbeispiel dafür bieten, wie gerichtete $S \cdots S$ sowie $S \cdots O$ -Kontakte die Kristallgitter-Anordnung beeinflussen.^{21–24} Trotz identischer Molekültopologie führt der $S \rightarrow O$ -Austausch an den externen Zentren dazu, daß das Schwefel-Derivat in einer typischen β -Struktur und die Sauerstoff-Verbindung in einer Art γ -Struktur kristallisiert. Im Dithion (Abbildung 1:A und C) dominiert zwar die π -Wechselwirkung zwischen den Stapel-Nachbarn,²⁹ jedoch ermöglichen die schwachen gerichteten $S \cdots S$ -Kontakte, daß sich als zweidimensionales Motiv eine β -Struktur ausbildet. Im isovalenzelektronischen Dion führen die 293 pm kurzen $S \cdots O$ -Kontakte, verstärkt um den kooperativen Effekt bei ihrer Bildung,³⁰ zu unendlichen, durch Dimer-Kontakte $((C)=O \cdots S(S))_2$ verknüpften Bändern (Abbildung 2). Zusätzliche gerichtete $S \cdots O$ -Kontakte zwischen diesen Bändern erzwingen den 71°-Winkel zwischen ihnen sowie die koplanare Anordnung der Moleküle und verhindern damit das Entstehen einer β -Struktur. Die verschiedenartigen Gitteranordnungen in C_4S_6 (Abbildung 1) und $C_4O_2S_4$ (Abbildung 2) sollten daher vor allem auf die Energieunterschiede zwischen den $(S \cdots O)_2$ -Wechselwirkungen relativ zu den $C \cdots C$ -Wechselwirkungen innerhalb der Molekülstapel zurückzuführen sein.

Die beiden isovalenzelektronischen Moleküle unterscheiden sich durch ihre Farbe: Die Thion-Verbindung ist mit langwelligen Absorptionen mit Maxima bei 19.100 und 20.200 cm^{-1} in Acetonitril-Lösung blauviolett, das Keto-Derivat mit $\nu_m = 22.800\ cm^{-1}$ dagegen gelb² (Tabelle 1). In Anbetracht der gleichartigen, im Detail jedoch voneinander abweichenden Ladungsverteilungen (10) lag es daher nahe,

durch PM3/CI-Berechnungen ausgehend von den Kristallstrukturdaten (vgl. Exp. Teil) weitere Informationen über die elektronischen Unterschiede dieser so ähnlichen Moleküle zu erhalten.

Vergleich der berechneten und experimentellen Anregungen (Tabelle I) zeigt weitgehende numerische Übereinstimmung. Diese kann insbesondere für das Schwefel-Derivat, für welches die Eigenwerte der fünf untersten unbesetzten Molekülorbitale innerhalb eines schmalen Bandes von nur 0.8 eV liegen, nur durch eine umfangreiche CI-Rechnung erreicht werden (vgl. Exp. Teil: CISD Z = 10 sowie 63.504 Konfigurationen). Bei den geringfügigen Abweichungen ist zu berücksichtigen, daß die Berechnungen für wechselwirkungsfreie Einzelmoleküle, die experimentellen Messungen dagegen im stark solvatisierenden Lösungsmittel Acetonitril durchgeführt wurden. Die elektronenspektroskopischen Übergänge liefern folgende Informationen:

1) In C_4S_6 ist der längstwellige Übergang im sichtbaren Spektralbereich als $\tilde{X}(^1A_g) \rightarrow \tilde{A}(^1B_u)$ zuzuordnen. Eine Analyse der PM3/CI-Wellenfunktion legt zwei überwiegende Komponenten des Typs $\pi \rightarrow \pi^*$ und $n_s \rightarrow \sigma_{ss}^*$ nahe:

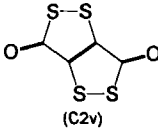
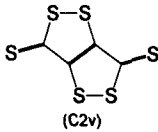


Die vergleichbaren Anteile beider Komponenten legen eine beträchtliche Wechselwirkung 2. Ordnung ($\Delta\epsilon_j^{(II)} \propto \beta^2/\Delta\alpha$) zwischen nahezu energie-gleichen Ausgangsniveaus nahe.

2) $C_4O_2S_4$ weist ein bandenärmeres Elektronenspektrum² auf, und die PM3/CI-Rechnung liefert hiermit übereinstimmend nur zwei Übergänge mit größeren relativen Oszillatorstärken. Erneut weist der längstwellige intensive Übergang im sichtbaren Spektralbereich einen dominanten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang $\tilde{X}(^1A_g) \rightarrow \tilde{A}(^1B_u)$ auf, dessen Charakter dem der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Komponente im Schwefel-Derivat (13) gleicht. Hinzuweisen ist jedoch darauf, daß infolge der beträchtliche Zunahme der effektiven Kernladung $Z_{eff}(O) \gg Z_{eff}(S)$ ^{25,26} das zugehörige π^* -Niveau nunmehr erst als drittes der unbesetzten berechnet wird und nach Analyse der CI-Wellenfunktion daher keine vergleichbare Wechselwirkung mit einer analogen $n_s \rightarrow \sigma_{ss}^*$ -Komponente mehr erfolgt.

TABELLE I

PM3/CI-berechnete Singulett/Singulett-Anregungsenergien $\nu^{ber.}$ mit nennenswerten relativen Oszillatorstärken $f_{rel.}$ und experimentelle Werte² $\nu^{exp.}$ sowie $lg\epsilon$ für 3H,6H-(1,2)-Dithiol-3,6-dithion und -dion



$\tilde{\nu}^{ber.}$	$f_{rel.}$	$\nu^{exp.}$	$lg\epsilon$	Zuordnung
11.600	0.01			$^1A_g \rightarrow ^1A_u$
11.800	0.02			$\rightarrow ^1B_u$
21.100	0.04	19.800	4.05	$\rightarrow ^1B_u$
22.700	0.23	(20.200) _S	(3.97)	$\rightarrow ^1B_u$
25.300	0.22			$\rightarrow ^1A_g$
28.500	0.01			$\rightarrow ^1B_g$
29.300	0.01	(29.700) _S	(3.53)	$\rightarrow ^1B_u$
33.800	0.34	32.500	3.91	$\rightarrow ^1B_u$
34.100	0.02			$\rightarrow ^1B_u$
39.100	0.25	(38.900) _S	(3.88)	$\rightarrow ^1B_u$
40.000	0.01			$\rightarrow ^1B_u$
43.300	0.01	41.700	3.24	$\rightarrow ^1B_u$
44.400	0.20			$\rightarrow ^1A_u$

$\tilde{\nu}^{ber.}$	$f_{rel.}^{HCO}$	$\nu^{exp.}$	$lg\epsilon$	Zuordnung
10.700	0.01			$^1A_g \rightarrow ^1A_u$
17.200	0.01			$\rightarrow ^1A_u$
22.500	0.34	24.200	3.74	$\rightarrow ^1B_u$
25.200	0.01	25.100	3.73	$\rightarrow ^1A_g$
26.900	0.01			$\rightarrow ^1B_u$
29.100	0.01			$\rightarrow ^1A_u$
32.800	0.03			$\rightarrow ^1B_u$
33.300	0.05			$\rightarrow ^1B_u$
35.200	0.01			$\rightarrow ^1B_u$
40.000	0.29	37.500	3.62	$\rightarrow ^1B_u$

Die violette Farbe des Dithiolo-dithiol-dithions ist somit auf die beträchtlichen Anteile $n_s \rightarrow \sigma_{ss}^*$ am längstwelligen Singulett/Singulett-Übergang $\tilde{X}(^1A_g) \rightarrow \tilde{A}(^1B_u)$ im sichtbaren Spektralbereich zurückzuführen. Diese kann im Sauerstoff-Derivat wegen der größeren effektiven Kernladungen $Z_{eff}(O) \gg Z_{eff}(S)^{25,26}$ in den externen Carbonyl-Zentren nicht erfolgen, und das gelbe Dion besitzt daher eine um $25.100 - 19.800 = 5.300 \text{ cm}^{-1} = 0.7 \text{ eV}$ erhöhte Anregungsenergie.

Die hier untersuchten Eigenschaften von C_4S_6 und $C_4O_2S_4$, zwei sich formal außerordentlich ähnlichen, isosteren, im festen Zustand isotypen und isovalenzelektronischen Molekülen, belegen überzeugend, welche erhebliche Störung von einem Austausch $S \rightarrow O$ in nur zwei von insgesamt 10 Zentren ausgehen kann: Der Unterschied in den effektiven Kernladungen $Z_{eff}(O) \gg Z_{eff}(S)^{25,26}$ ändert die Ladungsverteilung (10) zwar nicht prinzipiell, jedoch beträchtlich. Die benachbarten, leicht polarisierbaren C—S-Bindungen (8) werden um etwa 5 pm verlängert, alle restlichen Strukturparameter (8) bleiben annähernd konstant. Verändert werden vor allem subtile Verbindungsmerkmale wie ihre Farbe d. h. die außerordentlich störungsempfindlichen Anregungsenergien im sichtbaren Spektralbereich (Tabelle I) oder die Anordnung im Molekülkristallgitter infolge kooperativer Wechselwirkungen $(S \cdots O)_2$, welche die Gitter(sublimations)energie³¹ signifikant erhöhen sollten. Den Ergebnissen von Leitfähigkeitsmessungen geeignet gedopter Polymerer $[C(SS)C=C(SS)C]_\infty$, welche entlang eines Polyacetylen-“Rückgrates” Disulfid-Elektronenreservoir aufweisen, ist daher auch bezüglich ihrer Strukturänderungen (12) mit Interesse entgegen zu sehen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Darstellung von Na_2S_2 : 80 g (2.5 mol) Schwefel werden in einem 2.5 l Kolben vorgelegt, 1 l NH_3 einkondensiert. 58 g (2.5 mol) kleingeschnittenes Natrium werden unter Rühren innerhalb einer Stunde hinzugefügt und drei Stunden nachgerührt. Es wird mit einem Liter trockenem Ether (CaCl_2) überschichtet, bei Raumtemperatur der Ammoniak verdampft und das gelbe Natriumdisulfid abgesaugt. Der restliche Ammoniak wird durch Erhitzen mit einem Ölbad auf 200°C bei 15 mbar innerhalb von 10 Stunden ausgetrieben; Ausbeute: 130 g (94% d. Th.) Na_2S_2 .

Darstellung von C_4S_6 : 27.8 g (0.25 mol) frisch hergestelltes Natriumdisulfid werden mit 24.2 g (0.75 mol) gepulvertem Schwefel fein vermahlen und mit 700 ml DMF p.a. sowie 50 ml Wasser versetzt. Das Gemisch wird unter Rühren 15 min. auf 60°C erhitzt und 21.8 g (83.5 mmol) Perchlorbutadien in 30 ml DMF zugegeben, wobei die Temperatur um etwa 25°C ansteigt. Nach 30 min. Rühren wird der Ansatz auf zwei Liter Eis geschüttet, welches 100 ml Salzsäure enthält. Der abgenutzte schwarze Feststoff wird mit 10–12 l Wasser gewaschen, bis dieses nur noch schwach gelb gefärbt ist, sowie mit 50 ml Methanol und 50 ml Aceton. Nach dem Trocknen wird der Feststoff zur Lösung überschüssigen Schwefels fünfmal mit jeweils 150 ml Schwefelkohlenstoff 30 min gerührt, bis sich das CS_2 violett färbt. Anschließend wird sechsmal mit jeweils 80 ml Anisol fünf Minuten am Rückfluß erhitzt und die Lösung heiß abfiltriert, beim Abkühlen fällt das Dithion aus. Aus dem verbleibenden Rückstand kann durch Soxhlett-Extraktion mit Toluol oder Anisol weiteres Produkt isoliert werden. Ausbeute: 5.1 g (25% d. Th.), Fp.: 257–259°C.

Darstellung von $\text{C}_4\text{O}_2\text{S}_4$: 1 g (4.17 mmol) Dithion werden mit 3.5 g (11 mmol) Quecksilber(II)acetat in 60 ml Eisessig unter Rühren am Rückfluß erhitzt. Aus der heiß filtrierten Lösung kristallisiert beim Abkühlen $\text{C}_4\text{O}_2\text{S}_4$, welches aus *n*-Propanol umkristallisiert werden kann. Ausbeute 415 mg (48% d. Th.), Fp.: 222–225°C.

Kristallzüchtung erfolgt für C_4S_6 durch Sublimation bei 15 mbar (Kristalle geringerer Qualität werden erhalten durch Auflösen in Anisol, *o*-Dichlorbenzol oder Tetrachloethan in der Siedehitze und extrem langsamen Abkühlen des Kolbens in einem mit kochendem Wasser gefüllten und verschlossenen Dewar.) Einkristalle von $\text{C}_4\text{O}_2\text{S}_4$ werden aus *n*-Propanol erhalten.

Kristallstruktur von 3H,6H-1,2-dithiolo[4,3-*c*]-1,2-dithiol-3,6-dithion: C_4S_6 (240.43 g/mol) (RT), $a = 388.8$ (2) pm, $b = 911.1$ (6) pm, $c = 1082.2$ (3) pm, $\beta = 98.75$ (3)°, $V = 378.9 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.108$ g/cm³; $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 158$ cm⁻¹, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr.14 Int. Tab.) Enraf-Nonius-CAD4-diffraktometer, 1663 gemessene Reflexe bis $2\theta = 140^\circ$, davon 719 unabhängig und 719 mit $I > 0 \sigma(I)$, Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXS/SDP), 47 Parameter. Alle Schweratome mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. $R = 0.046$, $wR = 0.048$, Empirische Absorptionskorrektur mit DIFABS; Restelektrendichte: < 0.40 e/Å³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-71514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58419, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Kristallstruktur von 3H,6H-1,2-dithiolo[4,3-*c*]-1,2-dithiol-3,6-dion: $\text{C}_4\text{O}_2\text{S}_4$ (208.28 g/mol), (RT); $a = 543.7$ (1) pm, $b = 552.8$ (1) pm, $c = 1123.4$ (1) pm, $\beta = 90.30$ (1)°, $V = 337.7 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.049$ g/cm³, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 1.33$ mm⁻¹, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr.14 Int. Tab.) STOE-AED-II-Vierkreisdiffraktometer, 2672 gemessene Reflexe im Bereich $3^\circ < 2\theta < 66^\circ$, davon 1273 unabhängig und 1177 mit $I > 1.5 \sigma(I)$, Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL-PLUS), 47 Parameter. Alle Schweratome mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, $R = 0.0308$, $R_w = 0.0309$, $R_g = 0.0291$, $w = 1/\sigma^2$ (F), Extinktionskorrektur, Numerische Absorptionskorrektur, Restelektrendichte: $0.49/-0.34$ e/Å³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstruktur-Bestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-71514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58419, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

PM3-Berechnungen erfolgen mit dem Programm VAMP (zur Verfügung gestellt von Dr. T. Clark, Univ. Erlangen, modifiziert durch Dr. Z. Havlas). Ausgangspunkte sind die jeweils zusätzlich PM3-geometrieoptimierten Strukturdaten V. Gefunden wird, daß sich für 3H,6H-1,2-dithiolo[4,3-*c*]-1,2-dithiol-3,6-dithion in Eigenwert-Bereichen von nur $\Delta\epsilon_j \approx 0.8$ eV fünf unbesetzte Molekülorbitale drängen. Aus diesem Grunde mußte eine relativ große CI-Basis $Z = 10$ (je fünf besetzte und unbesetzte) gewählt und hieraus nach dem Pair Excited-CI-Auswahlverfahren alle einfach und doppelt angeregten

Konfigurationen erzeugt werden (CISD = 10; 63.504 Konfigurationen). Die Intensitäten der Singulett/Singulett-Übergänge für C_4S_6 werden als relative Oszillatorstärken f^{osc} (Tabelle I) erhalten.

Für das Sauerstoff-Derivat $C_4O_2S_6$ ist die PM3/CI-Berechnung mit einer Basis CISD = 8 durchgeführt worden. Das modifizierte Programm VAMP mit dynamischer Zuordnung der CI-Blöcke erfordert 32 MB Speicherplatz (IBM RISC 6000).

DANK

Die Untersuchungen wurden von Land Hessen, der A. Messer-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

LITERATUR

1. 54. Mitteilung: S. Nick, C. Näther, I. Giöbel, A. John und M. Kleine, *Chem. Ber.*, 127 (1994), im Druck. Zugleich 19. Mitteilung über organische Elektronenleiter und Vorstufen. 18. Mitteilung: E. Fanghänel, R. Herrmann, J. Bürwisch, H. Hartung, U. Baumeister, G. Maier und H. P. Reisenauer, *J. Prakt. Chem.*, **336**, (1994) im Druck. Vgl. auch.²
2. A. M. Richter und E. Fanghänel, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 3577 (1983) und *J. Prakt. Chem.*, **329**, 811 (1983).
3. I. Hargittai, "The Structure of Volatile Sulphur Compounds," D. Reidel Publ. Co., Dordrecht 1985 und zit. Lit.
4. Vgl. G. Gattow und W. Behrend in "Topics in Sulfur Chemistry," A. Senning (Ed.), G. Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
5. M. T. Beck und G. B. Kaufmann, *Polyhedron*, **5**, 775 (1985).
6. F. L. Lu, M. Keshavarz-K., G. Srdanov, R. H. Jacobson und F. Wudl, *J. Org. Chem.*, **54**, 2165 (1989).
7. G. C. Papavassiliou, *Chem. Scr.*, **25**, 167 (1985).
8. R. R. Schumaker und E. M. Engler, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5521 (1977).
9. H. Poleschner, W. John, F. Hoppe und E. Fanghänel, *J. Prakt. Chem.*, **325**, 957 (1983).
10. X. Yang, T. B. Rauchfuss und S. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 34 (1990).
11. D. D. Doxsee, C. P. Galloway, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson und X. Yang, *Inorg. Chem.*, **32**, 5467 (1993).
12. X. Yang, T. B. Rauchfuss und S. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3465 (1989).
13. L. K. Hansen und A. Hordvik, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 800 (1974).
14. J. Brown und T. B. Gay, *J. Chem. Soc. Chem. Perkin Trans. I*, 866 (1974).
15. A. M. Richter und E. Fanghänel, *Sulfur Lett.*, **3**, 25 (1985).
16. E. Fanghänel, B. Kordts und A. M. Richter, *Tetrahedr.*, **45**, 125 (1989) Vgl. auch: (1989). *Monatshefte Chem.*, **122**, 71 (1991).
17. Die in Lit.^{16,19} formulierte wechselseitige Umlagerung der 3H,6H-3,6-Bis-arylimino-1,2-dithiolo[4,3-e]-1,2-dithiole und 3H, 6H-2,5-Bisaryl-1,2-thiaolino[5,4-d]-1,2-thiazolin-3,6-dithione ist bezüglich letzterer Verbindung nach einer unterdessen durchgeführten Strukturbestimmung (E. Fanghänel, U. Laube, B. Kordts und A. M. Richter, *J. Prakt. Chem.*, **333**, 19 (1991)) dahingehend zu korrigieren, daß mesoionische 1,2-Dithiolium-thiolate des in Formelschema (3) gekennzeichneten Typs entstehen.
18. H. Hartmann und I. Gutmann, *J. Prakt. Chem.*, **325**, 534 (1983).
19. E. Fanghänel, A. M. Richter, B. Kordts und N. Beye, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, **43**, 165 (1989).
20. H. Bock, U. Stein und A. Semkow, *Chem. Ber.*, **113**, 3208 (1980).
21. G. M. Schmidt, *Pure Appl. Chem.*, **27**, 647 (1967); vgl. auch *J. Chem. Soc.*, 2014 (1964).
22. G. R. Desiraju in "Organic Solid State Chemistry" (Ed. G. R. Desiraju), Mater. Sci. Monogr. **54**, Elsevier, Amsterdam 1987.
23. T. N. G. Rao und R. Parthasarathy, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 477 (1981); vgl. auch R. E. Rosenfield, R. Parthasarathy und J. D. Dunitz, *ibid.*, **99**, 4869 (1977).
24. N. Ramasubbu und R. Parthasarathy, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, **31**, 221 (1987).
25. Vgl. z. B. H. Bock, *Angew. Chem.*, **101**, 1659 (1989); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 1627 (1989) und Lit. zit.
26. Vgl. z. B. H. Bock, *Angew. Chem.*, **89**, 631 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16**, 613 (1977) und Lit. zit.
27. J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **10**, 209 und 221 (1989).

28. Vgl. "Structure Correlation" (Hrsgb. H. B. Bürgi, J. D. Dunitz), Vol. 2, VCH Verlag Weinheim 1994, Anhang A, S. 751f.
29. J. A. R. P. Sarma und G. R. Desiraju, *Chem. Phys. Lett.*, **117**, 160 (1985).
30. Vgl. z. B. H. Bock, W. Seitz, Z. Havlas und J. W. Bats, *Angew. Chem.*, **105**, 410 (1993), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 411 (1993) und zit. Lit.
31. G. Filippini und A. Gavezzotti, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **49**, 868 (1993) und Lit. zit.
32. A. J. Pertsin und A. I. Kitaigorodsky, "The Atom/Atom Potential Method," Springer, Berlin, 1987.